

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 11 月 11 日 (11.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/096921 A1

(51) 国際特許分類: C09C 1/64, C09D 7/12, 5/00, 201/00

ニウム株式会社内 Osaka (JP). 森光 太郎 (MORIM-ITSU,Taro) [JP/JP]; 〒541-0056 大阪府 大阪市 中央区 久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/005484

(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 28 日 (28.04.2003)

(74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒530-0054 大阪府 大阪市 北区南森町 2 丁目 1 番 2 9 号 三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋アルミニウム株式会社 (TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒541-0056 大阪府 大阪市 中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 Osaka (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

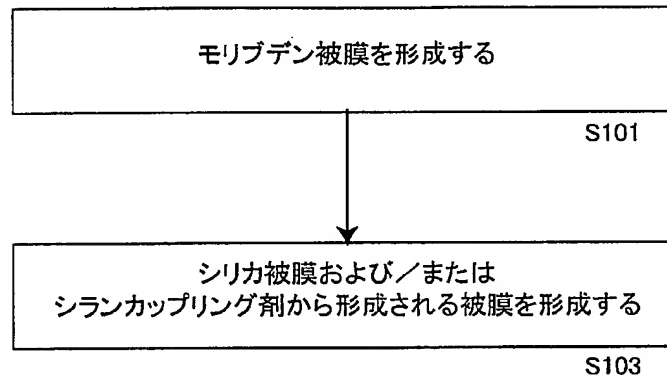
(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋詰 良樹 (HASHIZUME, Yoshiki) [JP/JP]; 〒541-0056 大阪府 大阪市 中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミ

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ALUMINUM PIGMENT, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF AND RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: アルミニウム顔料、その製造方法および樹脂組成物



S101...FORMATION OF MOLYBDENUM COATING FILM
 S103...FORMATION OF SILICA COATING FILM AND/OR
 FORMATION OF COATING FILM FROM A SILANE
 COUPLING AGENT

(57) Abstract: An aluminum pigment which is excellent in dispersibility and stability, does not generate hydrogen gas or agglomerate in storage, and can give coating film having an appearance excellent in decorativeness. The pigment is composed of particles which each comprise an aluminum particle, a molybdenum coating film made of a molybdenum oxide and/or a molybdenum hydrate which covers the surface of the aluminum particle, and a silica coating film made of amorphous silica and/or a coating film made from a silane coupling agent which covers the molybdenum coating film. It is preferable that the contents of molybdenum and silicon lie within the ranges of 0.01 to 5 parts by mass and 1 to 20 parts by mass respectively per 100 parts by mass of aluminum.

[続葉有]

WO 2004/096921 A1

WO 2004/096921 A1



(57) 要約: 分散性および安定性に優れ、貯蔵中に水素ガスを発生したり凝集することがなく、塗膜外観の意匠性が優れたアルミニウム顔料として、アルミニウム粒子と、このアルミニウム粒子の表面を被覆するモリブデン酸化物および/またはモリブデン水和物からなるモリブデン被膜と、このモリブデン被膜をさらに被覆する非晶質シリカからなるシリカ被膜および/またはシランカップリング剤から形成される被膜と、を有するアルミニウム顔料を提供する。ここで、アルミニウム100質量部に対して、モリブデンの含有量は0.01~5質量部の範囲にあり、珪素の含有量は1~20質量部の範囲にあることが好ましい。

明細書

アルミニウム顔料、その製造方法および樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、アルミニウム顔料に関する。さらに詳しくは、本発明は、水性塗料または水性インキに好適に用いられるアルミニウム顔料とその製造方法、それを配合した樹脂組成物に関する。

10 背景技術

近年、メタリック塗料およびメタリックインキは、その独特の優れた意匠性から、自動車の外装をはじめ、電気機器、建築物、文房具、事務用機器、通信機器、化粧品などの多くの分野で使用されるようになっている。

メタリック塗料を用いて形成される塗膜は、塗膜に含まれている鱗片状のメタリック顔料で外部からの入射光を反射し、キラキラと輝く意匠を示す。光の反射は、塗膜の各色調と相俟って、意匠性に優れた独特の外観を呈する。

そして、アルミニウムは金属光沢に優れ、安価な上に比重が小さいため扱いやすいため、一般的には、自動車用塗装仕上げ、プラスチックの塗装仕上げ、印刷インキ、樹脂成形体などのメタリック性意匠には、主としてアルミニウムフレークを含有するメタリック顔料（本明細書においては単に「アルミニウム顔料」と呼称する）が使用されている。

一方、塗料分野においては省資源、無公害化対策として、有機溶剤を使用しない水性塗料を使用することが益々多くなっている。そのため、水性塗料に好適に配合可能な、優れた水分散性を有するアルミニウム顔料に対する需要も拡大しつつある。

このような需要に対応するために、従来は、水性塗料に用いるアルミニウム顔料として、アルミニウムフレークの表面をステアリン酸やオレイン酸などの飽和または不飽和脂肪酸およびその誘導体で処理し、これに界面活性剤を添加して水分散性を付与したアルミニウム顔料が一般に提供されていた。

しかし、これらの水分散性アルミニウム顔料は、水性塗料中に配合した場合の貯蔵安定性および塗装後の耐候性などが低いという問題がある。すなわち、これらの水分散性アルミニウム顔料を配合した水性塗料は、貯蔵中にアルミニウム顔料の分散性が低下するためブツが発生して塗料の性状が著しく低下したり、アルミニウム顔料と水が反応して多量の水素ガスが発生して容器が爆発するなどの問題が生じている。また、自動車や建築物の外装など苛酷な環境にさらされる部位に塗装した場合には、塗装後に意匠性の低下が生じるという問題もある。

ここで、一般にアルミニウムはその表面に自然酸化保護膜を有するため、酸素を含有する大気中においては安定であり、また中性水中の電解質に対しても優れた耐食性を示す。しかし、アルミニウムの自然酸化保護膜は、酸性またはアルカリ性の水溶液に対しては十分な耐食性を示さず溶解してしまう場合がある。特に近年は酸性雨の発生などによりアルミニウム顔料を含有するメタリック塗料は酸性条件の苛酷な環境にさらされる機会が多く、自然酸化保護膜だけではアルミニウム顔料を腐食から十分に防ぐのは困難な状況である。

このような問題を解決するため多くの技術が開発されているが、比較的実用に近い最近の公知技術としては、特公平1-54386号公報、特開昭59-74201号公報、特開昭55-158202号公報、特開平4-318181号公報、米国特許5,296,032号公報、特開平6-57171号公報などに開示されている技術が挙げられる。

たとえば、特公平1-54386号公報では、アルミニウム顔料をクロム酸で処理する方法が開示されている。この方法によればアルミニウム顔料の化学的安定性は改善されるが、処理液の反応性が強すぎるために細かいアルミニウム顔料の処理ができない、六価クロム化合物を使用するため労働衛生面あるいは環境面での問題が大きいなどの難点がある。

また、特開昭59-74201号公報では、バナジン酸アンモニウムでアルミニウム顔料を処理する方法が開示されている。この処理については、処理によるアルミニウム顔料の色調の変化が大きく、実用化には至っていない。

さらに、特開昭55-158202号公報では酸性燐酸エステルによりアルミニウム顔料を被覆する方法が開示されている。この方法では色調や化学的安定性

は良好であるが、2コート1ベイクあるいは2コート2ベイク塗膜を作成した場合に、処理剤がアルミニウム顔料と樹脂との密着性に好ましからざる影響を及ぼし、ベースメタリック塗膜層とトップコート層との間の層間剥離が、大きな問題となる。

5 そして、特開平4-318181号公報では、モリブデン酸などの酸化剤と磷酸イオンおよびアルカリ土類金属イオンを含有する処理液でアルミニウム顔料を処理する方法が開示されている。この方法で化学的安定性の優れたアルミニウム顔料が作成できるが、処理液に含まれる磷酸イオンやアルカリ土類金属イオンが塗膜の耐湿性その他の物性を低下させる傾向がある。

10 また、米国特許5,296,032号公報では燐モリブデン酸などのヘテロポリアニオンでアルミニウム顔料を処理する方法が開示されているが、このような処理では十分なアルミニウム顔料の化学的安定性が得られない。

15 さらに、特開平6-57171号公報では、モリブデン酸アンモニウムで処理した後、モリブデン酸塩などを添加して更にアルミニウム顔料を安定化する方法が開示されている。この方法で化学的安定性の優れたアルミニウム顔料を得ることが可能であり、塗膜物性についても問題は無いが、製造工程が煩雑であるという問題がある。

20 そして、米国特許2,885,366号公報には種々のコア材料に非晶質シリカ層を被覆する方法が開示されており、アルミニウム粉をコア材料とした実施例も示されている。しかし、このシリカ被覆はアルカリ性の強い水溶液中で行われるため、処理工程中にアルミニウム粉が反応して多量の水素ガスを発生することがあり、非常に危険である。また、本特許には非晶質シリカ層の被覆を効率的に行うために、アルミニウムやクロムの塩基性塩の中間層をコア材料上に設ける方法も開示されているが、アルミニウム顔料上には均一な被覆を行う事は困難であ

25 った。

 また、特開平7-3185号公報にはアルミニウム顔料表面にシロキサン被覆を行い、さらに合成樹脂を被覆する事により耐食性に優れたアルミニウム顔料を製造する方法が開示されているが、シロキサン被覆の上に合成樹脂を被覆するとアルミニウム顔料の厚みが厚くなり、塗膜からの突き出しによる外観・光沢の低

分散性の低下などの弊害も生じる。

- 5 上記のように、分散性および安定性に優れ、貯蔵中に水素ガスを発生したり凝集したりすることがなく、塗膜外観の意匠性が優れたアルミニウム顔料の提供に対する強い要望があるが、そのような要望を十分に満たすアルミニウム顔料を提供し得る公知の技術は存在しないのが現状である。

発明の開示

- 10 そこで、上記の現状に基づき、本発明の目的は、分散性および安定性に優れ、貯蔵中に水素ガスを発生したり凝集したりすることがなく、塗膜外観の意匠性が優れるため、水性塗料または水性インキに配合して好適に使用可能なアルミニウム顔料を提供することである。

- 15 さらに、本発明の別の目的は、分散性および安定性に優れ、貯蔵中に水素ガスを発生したり凝集したりすることがなく、塗膜外観の意匠性が優れるため、水性塗料または水性インキに配合して好適に使用可能なアルミニウム顔料の製造方法を提供することである。

- そして、本発明の他の目的は、分散性および安定性に優れ、貯蔵中に水素ガスを発生したりアルミニウム顔料が凝集したりすることがなく、塗膜外観の意匠性に優れるため、水性塗料または水性インキとして好適に使用可能な樹脂組成物を提供することである。

- 20 さらに、本発明のもう一つの目的は、分散性および安定性に優れ、貯蔵中に水素ガスを発生したりアルミニウム顔料が凝集したりすることがなく、塗膜外観の意匠性に優れる水性塗料および水性インキを提供することである。

- 25 本発明者らは、上記の目的を達成するには、アルミニウム粒子の表面を、水溶液との反応性に乏しく、かつ、塗膜の意匠性を損なわず、さらに、貯蔵中に水素ガスなどの発生を防ぐ性質を有する被膜で被覆すればよいとの着想を得、さまざまな組成からなる被膜でアルミニウム粒子の表面を被覆する実験を行ない、鋭意検討を重ねた。

そして、検討の末に、アルミニウム粒子の表面をモリブデン酸化物および／またはモリブデン水和物からなるモリブデン被膜で被覆し、さらに該モリブデン被

膜の表面を非晶質シリカからなるシリカ被膜および／またはシランカップリング
剤から得られる被膜で被覆すればよいことを見出した。さらにこのシリカ被膜と
シランカップリング剤から得られる被膜をともに形成させた場合には、アルミニ
ウム粒子の表面にモリブデン被膜を形成させずとも十分な効果が得られることも
5 見出した。

さらに、本発明者らは、アルミニウム粒子の表面をモリブデン被膜やシリカ被
膜あるいはシランカップリング剤から形成される被膜で被覆するには、どのよう
な製造方法を用いるのが好適であるかについても鋭意検討を重ねた。そして、検
討の末に、特定の製造方法を用いることにより、前記アルミニウム顔料を効率的
10 に製造し得ることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明のアルミニウム顔料は、アルミニウム粒子と、該アルミニ
ウム粒子の表面を被覆するモリブデン酸化物および／またはモリブデン水和物から
なるモリブデン被膜と、該モリブデン被膜をさらに被覆する非晶質シリカからな
るシリカ被膜および／またはシランカップリング剤から形成される被膜と、を有
15 する。

さらに、本発明の別のアルミニウム顔料は、アルミニウム粒子と、該アルミニ
ウム粒子の表面を被覆する非晶質シリカからなるシリカ被膜と、該シリカ被膜を
さらに被覆するシランカップリング剤から形成される被膜と、を有する。

ここで、本発明のアルミニウム顔料がモリブデン被膜を有する場合は、アルミ
ニウム粒子 100 質量部に対して、モリブデンの含有量が 0.01～5 質量部の
20 範囲にあることが好ましく、またモリブデン被膜の有無にかかわらず珪素の含有
量が 1～20 質量部の範囲にあることが好ましい。

また、本発明に用いられるシランカップリング剤は下記の構造を有する化合物
から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

25 $R_A-Si(OR_B)_3$ または $R_A-SiR_B(OR_B)_2$

R_A : 炭素数 2～18 のアルキル基またはアリール基またはアルケニル基

R_B : 炭素数 1～3 のアルキル基

また、本発明のアルミニウム顔料の製造方法は、アルミニウム粒子とモリブデ
ン化合物とを含む分散溶液を攪拌することにより、該アルミニウム粒子表面にモ

5 リブデン酸化物および/またはモリブデン水和物からなるモリブデン被膜を形成する工程と、該モリブデン被膜を有するアルミニウム粒子と有機珪素化合物および/またはシランカップリング剤と加水分解触媒とを含む分散溶液のpHを調整することにより該有機珪素化合物および/またはシランカップリング剤を加水分解させて、アルミニウム粒子のモリブデン被膜の表面に非晶質シリカからなるシリカ被膜および/またはシランカップリング剤から形成される被膜を形成する工程と、を含む。

10 また、本発明のアルミニウム顔料の別の製造方法は、アルミニウム粒子とモリブデン化合物とを含む分散溶液を攪拌することにより、該アルミニウム粒子表面にモリブデン酸化物および/またはモリブデン水和物からなるモリブデン被膜を形成する工程と、該モリブデン被膜を有するアルミニウム粒子と有機珪素化合物と加水分解触媒とを含む分散溶液のpHを調整することにより該有機珪素化合物を加水分解させて、アルミニウム粒子のモリブデン被膜の表面に非晶質シリカからなるシリカ被膜を形成する工程と、該シリカ被膜を有するアルミニウム粒子と
15 シランカップリング剤と加水分解触媒を含む分散溶液のpHを調整することによりシランカップリング剤を加水分解させてアルミニウム粒子のシリカ被膜の表面にシランカップリング剤から形成される被膜を形成する工程と、を含む。

さらに、本発明のアルミニウム顔料の別の製造方法は、アルミニウム粒子と有機珪素化合物とシランカップリング剤と加水分解触媒とを含む分散溶液のpHを調整することにより、該有機珪素化合物とシランカップリング剤を加水分解させて、アルミニウム粒子の表面に非晶質シリカからなるシリカ被膜とシランカップ
20 リング剤から形成される被膜を形成する工程を含む。

あるいは、本発明のアルミニウム顔料の別の製造方法は、アルミニウム粒子と有機珪素化合物と加水分解触媒とを含む分散溶液のpHを調整することにより、
25 該有機珪素化合物を加水分解させて、アルミニウム粒子の表面に非晶質シリカからなるシリカ被膜を形成する工程と、該シリカ被膜を有するアルミニウム粒子とシランカップリング剤と加水分解触媒を含む分散溶液のpHを調整することによりシランカップリング剤を加水分解させて、アルミニウム粒子のシリカ被膜の表面にシランカップリング剤から形成される被膜を形成する工程と、を含む。

アルミニウム粒子表面にモリブデン被膜を形成する工程においては、モリブデン化合物として過酸化ポリモリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、燐モリブデン酸よりなる群から選ばれる一種または二種以上を用いることが好ましい。

- 5 また、上記のシリカ被膜を形成する工程においては、有機珪素化合物として、テトラエトキシシランおよび／またはテトラメトキシシランを用いることが望ましい。

- そして、上記のシリカ被膜および／またはシランカップリング剤から形成される皮膜を形成する工程においては、加水分解触媒として塩基性触媒を用い、pH
10 を7.0～11.0の範囲に調整することが推奨される。

 さらに、上記のシリカ被膜および／またはシランカップリング剤から形成される被膜を形成する工程においては、加水分解触媒としてトリエタノールアミン、アンモニア、エチレンジアミン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、よりなる群から選ばれる一種または二種以上を用いることが好ましい。

- 15 また、上記のシリカ被膜および／またはシランカップリング剤から形成される被膜を形成する工程においては、加水分解触媒として酸性触媒を用い、pHを1.5～4.0の範囲に調整してもよい。

- また、上記のシリカ被膜および／またはシランカップリング剤から形成される被膜を形成する工程においては、20～90℃の温度で1～48時間加水分解反応を行なうことが望ましい。
20

 さらに、本発明は、本発明のアルミニウム顔料と、樹脂とを含有する樹脂組成物を含む。ここで、本発明の樹脂組成物は、本発明のアルミニウム顔料を0.1～30質量%含有することが好ましい。

- そして、本発明のアルミニウム顔料は、バインダと親水性溶剤とともに水性塗料に配合されて好適に用いられる。さらに、本発明のアルミニウム顔料は、バインダと親水性溶剤とともに水性インキに配合されて好適に用いられる。
25

図面の簡単な説明

図1は、本発明のアルミニウム顔料の製造方法の一例を表わす図である。

図2は、本発明のアルミニウム顔料の別の製造方法の一例を表わす図である。

図3は、本発明のアルミニウム顔料の他の製造方法の一例を表わす図である。

図4は、本発明のアルミニウム顔料のさらに別の製造方法の一例を表わす図である。

5

発明を実施するための最良の形態

以下、実施の形態を示して本発明をより詳細に説明する。

＜本発明のアルミニウム顔料の説明＞

10 本発明のアルミニウム顔料は、アルミニウム粒子と、該アルミニウム粒子の表面を被覆するモリブデン酸化物および／またはモリブデン水和物からなる被膜（本明細書においては「モリブデン被膜」と呼称する）と、該モリブデン被膜を被覆する非晶質シリカ被膜（本明細書においては「シリカ被膜」と呼称する）および／またはシランカップリング剤から形成される被膜と、を含有する。

15 さらに、本発明の別のアルミニウム顔料は、アルミニウム粒子と、該アルミニウム粒子の表面を被覆する非晶質シリカからなるシリカ被膜と、該シリカ被膜をさらに被覆するシランカップリング剤から形成される被膜と、を有する。

＜アルミニウム粒子の説明＞

本発明のアルミニウム顔料は、アルミニウム粒子を基材とする。

20 ここで、本発明に用いるアルミニウム粒子は、アルミニウムのみから構成されていてもよく、またアルミニウム基合金から構成されていてもよく、その純度は特に限定されない。

また、本発明に用いるアルミニウム粒子の形状は、粒状、板状、塊状、フレーク状（鱗片状）、などの種々の形状がありうるが、塗膜に優れたメタリック感および輝度を与えるためには、フレーク状であることが好ましい。

25 そして、本発明に用いるアルミニウム粒子の平均粒径は、特に限定するものではないが、 $2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $5\mu\text{m}$ 以上であればより好ましい。また、この平均粒径は、 $40\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $30\mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。平均粒径が $2\mu\text{m}$ より小さいと、製造工程での取り扱いが難しく、粒子は凝集しやすくなる傾向があり、平均粒径が $40\mu\text{m}$ を超

えると、塗料として使用したときに塗膜表面が荒れ、好ましい意匠を実現できない場合がある。

さらに、本発明に用いるアルミニウム粒子は、平均粒径を平均厚みで割った形状係数（本明細書においては「アスペクト比」と呼称する）が5以上のものが好ましく、特に15以上であれば特に好ましい。また、このアスペクト比は1, 000以下であることが好ましく、特に500以下であればより好ましい。アスペクト比が5未満の場合には光輝感不足となる傾向があり、アスペクト比が1, 000を超えるとフレークの機械的強度が低下して色調が不安定となる場合がある。

ここで、本発明に用いるアルミニウム粒子の平均粒径は、レーザー回折法、マイクロメッシュシブ法、コールターカウンター法、などの公知の粒度分布測定法により測定された粒度分布より、体積平均を算出して求められる。平均厚みについては、金属フレーク顔料の隠ぺい力と密度より算出される。

そして、本発明に用いるアルミニウム粒子の表面には、粉碎助剤が付着していてもよい。粉碎助剤としては、通常不飽和脂肪酸を使用する。ここで使用される不飽和脂肪酸としては、たとえば、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、リシノール酸、エライジン酸、ゾーマリン酸、ガドレイン酸、エルカ酸などが挙げられる。

<モリブデン被膜の説明>

本発明のアルミニウム顔料の一つは、アルミニウム粒子の表面を被覆するモリブデン被膜を有する。

ここで、モリブデン被膜は、モリブデン酸化物および／またはモリブデン水和物からなる被膜であり、モリブデン酸化物とは具体的には MoO_3 、 Mo_2O_3 などのことを表わし、モリブデン水和物とは具体的には $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などのことを表わすものとする。

本発明に用いるアルミニウム粒子の表面にモリブデン被膜を形成することにより、該被膜が析出の核となって、該モリブデン被膜の表面をさらに被覆するシリカ被膜の形成が容易になる。また、モリブデン被膜は一定の耐食性を有するため、モリブデン被膜を有するアルミニウム顔料は耐食性が向上する。さらに、モリブデン被膜には、シリカ被膜および／またはシランカップリング剤から形成される

被膜の形成過程での処理溶液（水を含む、かつアルカリ性または酸性が強い溶液）とモリブデン被膜により被覆されたアルミニウム粒子との異常反応を防止する効果もある。

5 本発明に用いるアルミニウム粒子表面に形成されるモリブデン被膜中に含有されるMoの量は、アルミニウム粒子100質量部に対し、0.01質量部以上であることが好ましく、0.05質量部以上であればより好ましい。また、このMoの量は、5.0質量部以下であることが好ましく、2.0質量部以下であればより好ましい。このMoの量は処理されるアルミニウム粒子の比表面積に応じて変化させることが望ましい。比表面積の大きいアルミニウム粒子に対してはMoの量を多く、小さい場合には少なくすることが好ましい。

Moの量が0.01質量部よりも少ない場合は、化学的安定性が低下する傾向があり、5.0質量部を超えるとアルミニウム顔料の色調（金属光沢感）の低下が大きくなる、アルミニウム顔料が凝集する、塗膜物性が低下するなどの不都合が生じる場合がある。

15 また、上記のモリブデン皮膜は、モリブデン酸化物および／またはモリブデン水和物のみからなる被膜である必要はなく、本発明の特性を損なわない範囲で、他の添加物や不純物を含んでいてもよい。

<シリカ被膜の説明>

20 本発明のアルミニウム顔料に付与されるシリカ被膜は、モリブデン被膜の表面をさらに被覆する場合とシランカップリング剤から形成される被膜とともにアルミニウム表面を直接被覆する場合がある。

ここで、シリカ被膜とは、非晶質シリカからなる被膜であり、非晶質シリカとは具体的にはシロキサン $[H_3SiO(H_2SiO)_nSiH_3]$ 、 SiO_2 、 $SiO_2 \cdot nH_2O$ などのことを表わすものとする。ここで、前文においてnは任意の正の整数を表わすものとする。

25 本発明のアルミニウム顔料で、アルミニウム粒子のモリブデン被膜の表面を被覆するシリカ被膜を有するものは、モリブデン被膜のみを有する場合よりもさらに優れた耐食性を有する。

また、非晶質シリカは親水性表面を持つため、シリカ被膜を有する本発明のア

アルミニウム顔料は、水性塗料および水性インキに容易に分散することができる。しかも、非晶質シリカは水溶液中で非常に安定であるため、シリカ被膜を有する本発明のアルミニウム顔料は、水溶液中で非常に安定である。

5 また、本発明のアルミニウム顔料のシリカ被膜には、アルミニウム顔料の耐食性をさらに改善する目的で、他の腐食抑制剤を添加しても良い。添加する腐食抑制剤としては、特に限定されず、本発明の効果を損なわない程度の配合量で公知の腐食抑制剤を用いることができるが、具体例としては、酸性磷酸エステル、ダイマー酸、有機リン化合物、モリブデン酸の金属塩などを挙げることができる。

10 また、上記のシリカ皮膜は、非晶質シリカのみからなる被膜である必要はなく、本発明の特性を損なわない範囲で、他の添加物や不純物を含んでいてもよい。

<シランカップリング剤から形成される被膜の説明>

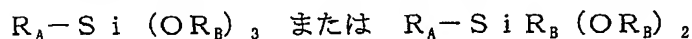
本発明のアルミニウム顔料では、モリブデン被膜の上、またはシリカ被膜の上にシランカップリング剤から形成される被膜を付与することにより、水に対する反応性をさらに抑制することができると共に、密着性、耐湿性、耐候性などの塗膜物性の向上や、塗料中での分散性の改善、アルミニウム顔料の配向性改善など、
15 さまざまな効果が期待できる。

ただし、使用するシランカップリング剤の種類によっては、水に対する分散性が低下する場合があるが、適当な界面活性剤の使用により改善できる。シランカップリング剤から得られる被膜は下記に示すようなシランカップリング剤を加水
20 分解し、アルミニウム粒子表面のシリカ被膜中の水酸基と反応させる事により、得られる。

たとえば、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、3-アミノプロピル-トリメトキシシラン、n-メチル-3-アミノプロピル-トリメトキシシラン、3-アミノプロピル-トリエト
25 キシシラン、3-アミノプロピル-トリス(2-メトキシ-エポキシ-シラン)、n-アミノエチル-3-アミノプロピル-トリメトキシシラン、n-アミノエチル-3-アミノプロピル-メチル-ジメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピル-トリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピル-メチル-ジメトキ

シシラン、3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシシラン、3-グリシジル
 オキシプロピルトリメトキシシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチル
 ジメトキシシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシシラン、3-メル
 カプトプロピルトリエトキシシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメト
 5 キシシシラン、ビニルトリクロシシラン、ビニルトリメトキシシシラン、ビニルトリ
 エトキシシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シシラン、ビニルトリ
 アセトキシシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシ
 シシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシシラン、N- β -(アミノエチ
 ル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシシラン、3-ユレイドプロピルトリエト
 10 キシシシラン、3-クロルプロピルトリメトキシシシラン、3-アニドプロピルトリ
 メトキシシシラン、3-(4,5-ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシ
 シシラン、n-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシシラン、ヘプタデ
 カフルオロデシルトリメトキシシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシ
 シシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシシラン、3-イソシアネートプロピ
 15 ルトリエトキシシシラン、p-スチリルトリメトキシシシランなどが挙げられる。

特に好ましいシランカップリング剤として下記の化合物が使用される。



R_A : 炭素数2~18のアルキル基またはアリール基またはアルケニル基

R_B : 炭素数1~3のアルキル基

20 具体的には、下記の化合物が例示される。

たとえば、n-プロピルトリメトキシシシラン、イソブチルトリメトキシシシラン、
 オクチルトリエトキシシシラン、デシルトリメトキシシシラン、オクタデシルトリエ
 トキシシシラン、フェニルトリメトキシシシラン、フェニルトリエトキシシシラン、ジ
 フェニルジエトキシシシランなどが挙げられる。

25 ここで、本発明で付与されるシリカ被膜、シランカップリング剤から形成され
 る被膜に含まれる珪素の含有量は合計で、アルミニウム粒子100質量部に対し
 1質量部以上であることが好ましく、2質量部以上であればより好ましい。また、
 この珪素の含有量は、20質量部以下であることが好ましく、15質量部以下で
 あればより好ましい。

この珪素の含有量が１質量部よりも少ない場合には、耐食性、水分散性、安定性などが低下する傾向があり、この珪素の含有量が２０質量部を超えると、アルミニウム顔料が凝集したり、隠蔽性が低下したり、金属光沢感などの色調が損なわれるといった問題が生じる場合がある。

5 <本発明のアルミニウム顔料の製造方法の説明>

図１は、本発明のアルミニウム顔料の製造方法の一例を表わす図である。

本発明のアルミニウム顔料の製造方法は、アルミニウム粒子とモリブデン化合物とを含む分散溶液を攪拌することにより、該アルミニウム粒子表面にモリブデン酸化物および／またはモリブデン水和物からなるモリブデン被膜を形成する工程（Ｓ１０１）と、該モリブデン被膜を有するアルミニウム粒子と有機珪素化合物および／またはシランカップリング剤と加水分解触媒とを含む分散溶液のｐＨを調整することにより該有機珪素化合物および／またはシランカップリング剤を加水分解させて、アルミニウム粒子のモリブデン被膜の表面に非晶質シリカからなるシリカ被膜および／またはシランカップリング剤から形成される被膜を形成する工程（Ｓ１０３）と、を含む。

図２は、本発明のアルミニウム顔料の別の製造方法の一例を表わす図である。

本発明のアルミニウム顔料の別の製造方法は、アルミニウム粒子とモリブデン化合物とを含む分散溶液を攪拌することにより、前記アルミニウム粒子表面にモリブデン酸化物および／またはモリブデン水和物からなるモリブデン被膜を形成する工程（Ｓ２０１）と、該モリブデン被膜を有するアルミニウム粒子と有機珪素化合物と加水分解触媒とを含む分散溶液のｐＨを調整することにより該有機珪素化合物を加水分解させて、アルミニウム粒子のモリブデン被膜の表面に非晶質シリカからなるシリカ被膜を形成する工程（Ｓ２０３）と、該シリカ被膜を有するアルミニウム粒子とシランカップリング剤と加水分解触媒を含む分散溶液のｐＨを調整することによりシランカップリング剤を加水分解させてアルミニウム粒子のシリカ被膜の表面にシランカップリング剤から形成される被膜を形成する工程（Ｓ２０５）と、を含む。

図３は、本発明のアルミニウム顔料の他の製造方法の一例を表わす図である。

本発明のアルミニウム顔料のさらに別の製造方法は、アルミニウム粒子と有機

珪素化合物とシランカップリング剤と加水分解触媒とを含む分散溶液のpHを調整することにより、該有機珪素化合物とシランカップリング剤を加水分解させて、アルミニウム粒子の表面に非晶質シリカからなるシリカ被膜とシランカップリング剤から形成される被膜を形成する工程（S301）を含む。

- 5 図4は、本発明のアルミニウム顔料のさらに別の製造方法の一例を表わす図である。

あるいは、本発明のアルミニウム顔料のさらに別の製造方法は、アルミニウム粒子と有機珪素化合物と加水分解触媒とを含む分散溶液のpHを調整することにより、該有機珪素化合物を加水分解させて、アルミニウム粒子の表面に非晶質シリカからなるシリカ被膜を形成する工程（S401）と、該シリカ被膜を有するアルミニウム粒子とシランカップリング剤と加水分解触媒を含む分散溶液のpHを調整することによりシランカップリング剤を加水分解させて、アルミニウム粒子のシリカ被膜の表面にシランカップリング剤から形成される被膜を形成する工程（S403）と、を含む。

- 15 <モリブデン被膜によるアルミニウム粒子の被覆方法>

本発明のアルミニウム顔料の一つの製造方法は、アルミニウム粒子とモリブデン化合物とを含む分散溶液を攪拌することにより、前記アルミニウム粒子表面にモリブデン被膜を形成する工程を有する。

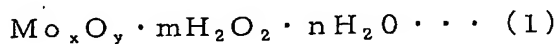
ここで、アルミニウム粒子表面にモリブデン被膜を形成する方法としては、特に限定されず、アルミニウム粒子とモリブデン化合物とを含む分散溶液を均一に攪拌することのできる方法であればよい。具体例としては、アルミニウム粒子とモリブデン化合物を含む分散溶液をスラリー状態またはペースト状態で攪拌または混練することにより、アルミニウム粒子表面にモリブデン被膜を形成する方法が挙げられる。

25 また、アルミニウム粒子とモリブデン化合物とを含む分散溶液を攪拌する工程において用いる攪拌機としては、特に限定されず、アルミニウム粒子とモリブデン化合物とを含む分散溶液を効率よく均一に攪拌することのできる公知の攪拌機を用いることができる。具体例としては、ニーダー、混練機、回転容器攪拌機、攪拌式反応槽、V型攪拌機、二重円錐型攪拌機、スクリュミキサー、シグマミ

キサー、ブラッシーミキサー、気流攪拌機、ホーパ、ウル、エッジラングナーなどが挙げられる。

そして、本発明に用いられるモリブデン化合物としては、特に限定されず、アルミニウム粒子を含む分散溶液に添加して攪拌することにより、モリブデン被膜を形成することのできる公知のモリブデン化合物を用いることができるが、具体例としては、過酸化ポリモリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、燐モリブデン酸などが挙げられる。また、前記のモリブデン化合物は、単独で使用してもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

ここで、過酸化ポリモリブデン酸は、一般に下記の組成式(1)で表わされる化合物であって、濃度5～40%の過酸化水素水溶液に金属モリブデン粉末や酸化モリブデンなどを溶解する事により、容易に調製する事ができる。



(ただし、組成式(1)において、xは1または2、yは2～5の整数、m、nは任意の正の整数を示す。)

また、アルミニウム粒子とモリブデン化合物とを含む分散溶液の溶媒としては、親水性溶剤を用いることが好ましい。具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、アセトンなどが挙げられる。

ここで、前記親水性溶剤には水が含まれていても良く、親水性溶剤として水を単独で用いてもよい。さらに、前記親水性溶剤と水とを混合して用いることが、前記親水性溶剤を単独で用いることよりも好ましい。前記親水性溶剤と水とを混合して用いることにより、アルミニウム粒子とモリブデン化合物との接触効率をさらに向上させることができる。また、本明細書において「親水性溶剤」と呼称するときは、前記親水性溶剤、水、前記親水性溶剤と水との混合物を含むものとする。

ここで、このアルミニウム粒子とモリブデン化合物とを含む分散溶液において

は、アルミニウム粒子 100 質量部に対して、モリブデン化合物の含有量は 0.02 質量部以上であることが好ましく、0.1 質量部以上であればより好ましい。

また、このモリブデン化合物の含有量は 20 質量部以下であることが好ましく、10 質量部以下であればより好ましい。

- 5 モリブデン化合物の含有量が 0.02 質量部未満の場合には、処理効果が不十分となる傾向があり、モリブデン化合物の含有量が 20 質量部を超えると、アルミニウム顔料の光輝性が不足する傾向がある。

- また、このアルミニウム粒子とモリブデン化合物とを含む分散溶液においては、アルミニウム粒子 100 質量部に対して、親水性溶剤の含有量は 50 質量部以上
10 であることが好ましく、100 質量部以上であればより好ましい。また、この親水性溶剤の含有量は 5,000 質量部以下であることが好ましく、2,000 質量部以下であればより好ましい。

- 親水性溶剤の含有量が 50 質量部未満の場合には、モリブデン化合物が偏在し、アルミニウム粒子の凝集が顕著となる傾向があり、親水性溶剤の含有量が 5,000 質量部を超えると、アルミニウム粒子のモリブデン化合物の処理効果が不十分となる傾向がある。
15

- さらに、アルミニウム粒子とモリブデン化合物とを含む分散溶液を攪拌する工程においては、攪拌工程中の分散溶液の温度は 10℃以上であることが好ましく、30℃以上であればより好ましい。また、この攪拌工程中の分散溶液の温度は、
20 100℃以下であることが好ましく、80℃以下であればより好ましい。

この攪拌工程中の分散溶液の温度が 10℃未満の場合には、十分な処理効果を得るための反応時間が長くなる傾向があり、この攪拌工程中の分散溶液の温度が 100℃を超えると、反応が暴走する危険性が大となる傾向がある。

- また、アルミニウム粒子とモリブデン化合物とを含む分散溶液を攪拌する工程
25 においては、攪拌時間は 0.5 時間以上であることが好ましく、1.0 時間以上であればより好ましい。また、この攪拌時間は、10 時間以下であることが好ましく、5 時間以下であればより好ましい。

この攪拌時間が 0.5 時間未満の場合には、処理効果が不十分となる傾向があり、この攪拌時間が 10 時間を超えると、処理コストが大となる傾向がある。

このアルミニウム粒子とモリブデン化合物とを含む分散溶液を攪拌する工程が終了した後は、水を含まない前記親水性溶剤を用いて該分散溶液を洗浄した後フィルターを用いて濾過して、モリブデン被膜を有するアルミニウム粒子を含有するケーキから、水と未反応物を除去することが好ましい。

5 <シリカ被膜によるアルミニウム粒子の被覆方法>

本発明のアルミニウム顔料の製造方法の一例は、モリブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子と、有機珪素化合物と、加水分解触媒と、を含む分散溶液のpHを調整することにより該有機珪素化合物を加水分解させて、アルミニウム粒子の表面またはモリブデン被膜の表面にシリカ被膜を形成する工程を含む。

ここで、シリカ被膜を形成する方法としては、特に限定されず、モリブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子と有機珪素化合物と加水分解触媒とを含む分散溶液のpHを調整することにより、該有機珪素化合物を加水分解させてアルミニウム粒子の表面またはモリブデン被膜の表面にシリカ被膜を形成することのできる方法であれば、どのような公知の方法を用いてもよい。

具体例としては、モリブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子を含有する分散溶液に、有機珪素化合物を添加し、さらに加水分解触媒を添加して分散溶液のpH値を調整することにより、有機珪素化合物を加水分解させてアルミニウム粒子の表面またはモリブデン被膜の表面にシリカ被膜を形成する方法が好ましい。このとき、上記の分散溶液は、適当な速度で攪拌されることにより各成分が均一に分散または溶解していることが好ましい。

ここで、上記の工程においては、加水分解触媒を添加することにより分散溶液のpH値を調整することが製造工程の簡略化のためには好ましいが、分散溶液のpH値を調整する方法は加水分解触媒を添加する方法に特に限定されるわけではなく、他の酸性および／またはアルカリ性の化合物を用いて分散溶液のpHを調整してもよい。

ここで、本明細書において、有機珪素化合物と呼称する際には、有機珪素化合物および有機珪素化合物の縮合物を含むものとする。

そして、本発明に用いられる有機珪素化合物としては、特に限定されず、モリ

ブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子と該有機珪素化合物と加水分解触媒とを含む分散溶液のpHを調整することにより、該有機珪素化合物を加水分解させて、アルミニウム粒子の表面またはモリブデン被膜の表面にシリカ被膜を形成することのできる公知の有機珪素化合物およびその縮合物を用いることができる。

このような有機珪素化合物の具体例としては、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシランなど、およびそれらの縮合物などが挙げられる。また、これらの有機珪素化合物は、単独で使用してもよく、二種以上を攪拌して用いてもよい。

10 <加水分解触媒>

本発明に用いられる加水分解触媒としては、特に限定されず、モリブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子と有機珪素化合物と該加水分解触媒とを含む分散溶液のpHを調整することにより、該加水分解触媒の働きにより有機珪素化合物が加水分解して、該アルミニウム粒子の表面またはモリブデン被膜の表面にシリカ被膜を形成する公知の加水分解触媒を用いることができる。

上記の有機珪素化合物の加水分解触媒の具体例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アンモニア、エチレンジアミン、*t*-ブチルアミン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、*n*-2-アミノエチルー3-アミノプロピルトリエトキシシラン、*n*-2-アミノエチルー3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、尿素、珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどの塩基性加水分解触媒や、蔞酸、酢酸、硝酸、硫酸、燐酸、ホスホン酸などの酸性加水分解触媒などが挙げられる。

ここで、上記の工程における反応速度の面からは、酸性加水分解触媒よりも塩基性加水分解触媒を用いる方が好ましい。また、上記の塩基性加水分解触媒の中でも、トリエタノールアミン、アンモニア、エチレンジアミン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、などが品質などの面から特に好ましい。

25 <分散溶液>

また、モリブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子と有機珪素化合物と加水分解触媒とを含む分散溶液の溶媒としては、親水性溶剤を用いる

- 5 ことが好ましい。具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、アセトンなどを用いることが、アルミニウム粒子と水との異常反応を避けるという点で好ましい。

ここで、これらの親水性溶剤には水が含まれていてもよい。ただし、これらの親水性溶剤における水の含有量は20質量%以下であることがアルミニウム粒子と水との異常反応を避けるという点で好ましい。

- 10 また、このモリブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子と有機珪素化合物と加水分解触媒を含む分散溶液においては、アルミニウム粒子100質量部に対して、有機珪素化合物の含有量は2質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であればより好ましい。また、この有機珪素化合物の含有量は200質量部以下であることが好ましく、100質量部以下であればより好ましい。
- 15 い。

有機珪素化合物の含有量が2質量部未満の場合には、処理効果が不十分となる傾向があり、有機珪素化合物の含有量が200質量部を超えると、アルミニウム粒子の凝集や光輝感の低下が顕著となる傾向がある。なお、有機珪素化合物を添加する際には、徐々に加えても良いし一度に加えても良い。

- 20 また、このモリブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子と有機珪素化合物と加水分解触媒を含む分散溶液においては、アルミニウム粒子100質量部に対して、加水分解触媒の含有量は0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であればより好ましい。また、この加水分解の含有量は20質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であればより好ましい。

- 25 加水分解触媒の含有量が0.1質量部未満の場合には、シリカ層の析出量が不十分となる傾向があり、加水分解触媒の含有量が20質量部を超えると、アルミニウム粒子の凝集が顕著となる傾向がある。

また、このモリブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子と有機珪素化合物と加水分解触媒を含む分散溶液においては、アルミニウム粒子10

10質量部に対して、親水性溶剤の含有量は500質量部以上であることが好ましく、1,000質量部以上であればより好ましい。また、この親水性溶剤の含有量は10,000質量部以下であることが好ましく、5,000質量部以下であればより好ましい。

- 5 親水性溶剤の含有量が500質量部未満の場合には、スラリーの粘度が高くなり攪拌が困難となる傾向があり、親水性溶剤の含有量が10,000質量部を超えると、処理液の回収、再生コストが大となる傾向がある。

- さらに、このモリブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子の表面に、シリカ被膜を形成する工程においては、該工程中の分散溶液の温度は20℃以上であることが好ましく、30℃以上であればより好ましい。また、この攪拌工程中の分散溶液の温度は、90℃以下であることが好ましく、80℃以下であればより好ましい。

- この攪拌工程中の分散溶液の温度が20℃未満の場合には、シリカ層の形成速度が遅くなり、処理時間が大となる傾向があり、この攪拌工程中の分散溶液の温度が90℃を超えると、反応が暴走する危険性が大となる傾向がある。

また、このモリブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子の表面に、シリカ被膜を形成する工程においては、反応時間は1時間以上であることが好ましく、3時間以上であればより好ましい。また、この攪拌時間は、48時間以下であることが好ましく、24時間以下であればより好ましい。

- 20 この攪拌時間が1時間未満の場合には、処理効果が不十分となる傾向があり、この攪拌時間が48時間を超えると、処理コストが大となる傾向がある。

- ここで、このモリブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子の表面に、シリカ被膜を形成する工程においては、反応中に分散溶液のpH値が変化するので、適宜pH値を調整する必要がある。その際、加水分解触媒を添加することによりpH値を調整することが望ましいが、本発明のアルミニウム顔料の特性を損なわない限りで、他の酸性および／またはアルカリ性の化合物を用いて分散溶液のpHを調整してもよい。

そして、このモリブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子と有機珪素化合物と加水分解触媒を含む分散溶液においては、塩基性加水分解触媒

を用いる場合には、pHが7以上であることが好ましく、7.5以上であればより好ましい。また、この分散溶液のpHは11以下であることが好ましく、10以下であればさらに好ましい。

5 この分散溶液のpHが7未満の場合には、シリカ層の形成速度が小となる傾向があり、この攪拌工程中の分散溶液のpHが11を超えると、アルミニウム粒子の凝集や光輝性の低下が大となる傾向がある。

10 なお、このモリブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子の表面に、シリカ被膜を形成する工程においては、酸性加水分解触媒を用いるよりも塩基性加水分解触媒を使用する方が、シリカ被膜の形成速度が速く生産性が良好であるため好ましい。とはいえ、酸性加水分解触媒を用いても、品質の面では塩基性加水分解触媒を用いた場合と大差はない。

15 そして、このモリブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子と有機珪素化合物と加水分解触媒を含む分散溶液においては、酸性加水分解触媒を用いる場合には、pHが1.5以上であることが好ましく、2以上であればより好ましい。また、この分散溶液のpHは4以下であることが好ましく、3以下であればさらに好ましい。

この分散溶液のpHが1.5未満の場合には、反応が暴走する危険性が大となる傾向があり、この攪拌工程中の分散溶液のpHが4を超えると、シリカ層の析出速度が小となる傾向がある。

20 <シランカップリング剤から形成される被膜を形成する方法>

本発明のアルミニウム顔料の製造方法の一例において、シランカップリング剤から形成される皮膜を形成する方法は、シリカ被膜を形成する方法と同様であり、シランカップリング剤を加水分解することにより、被膜形成させる工程を含む。

25 本発明のアルミニウム顔料の製造方法の一例において、シランカップリング剤から形成される被膜は、モリブデン被膜の上またはシリカ被膜の上に形成させるが、シリカ被膜の上に形成させる場合はシリカ被膜中の水酸基と反応させる事により、形成させる。

モリブデン被膜を有するアルミニウム粒子の上に直接シランカップリング剤から形成される被膜を付与する場合は、モリブデン被膜を有するアルミニウム粒子

とシランカップリング剤と加水分解触媒とを含む分散溶液のpHを調整することにより、シランカップリング剤を加水分解させてモリブデン被膜の表面にシランカップリング剤から形成される被膜を形成させる。

- 5 シリカ被膜の上にシランカップリング剤から形成される被膜を付与する場合は、モリブデン被膜を有する、あるいは有しないアルミニウム粒子と有機珪素化合物とシランカップリング剤と加水分解触媒とを含む分散溶液のpHを調整することにより、該有機珪素化合物およびシランカップリング剤を加水分解させて、シリカ被膜の上にシランカップリング剤から形成される被膜を形成させる。

- 10 この時、有機珪素化合物の加水分解によるシリカ被膜の形成とシランカップリング剤の加水分解による被膜形成を段階的に行わせるために、加水分解により一旦シリカ被膜を形成した後にシランカップリング剤を添加し、さらにそれを加水分解させることによって、シランカップリング剤から形成される被膜を形成しても良い。

- 15 シランカップリング剤から形成される被膜を形成するための反応溶媒、温度、加水分解触媒などの条件はシリカ被膜を形成するときの条件と同様である。

シランカップリング剤の量はアルミニウム粒子100質量部に対し、0.1～20質量部、より好ましくは1～10質量部である。これよりも少ない場合は所望の効果が得られない傾向があり、多すぎると未反応のシランカップリング剤が多くなり、塗膜物性などが低下する傾向がある。

- 20 アルミニウム粒子に、モリブデン被膜、シリカ被膜、シランカップリング剤から形成される被膜を形成する工程が終了した後は、水を含まない上記の親水性溶剤を用いて分散溶液を洗浄した後フィルターを用いて濾過して、本発明のアルミニウム顔料を含有するケーキから水と未反応物を除去することが好ましい。

- 25 また、その後必要に応じて、本発明のアルミニウム顔料を含有するケーキを100～500℃の範囲の温度で加熱処理してもよい。

なお、上記のアルミニウム粒子表面にモリブデン被膜を形成する工程と、アルミニウム粒子のモリブデン被膜の表面にシリカ被膜および／またはシランカップリング剤から形成される被膜を形成する工程とは、異なる分散溶液中で行なっても良く、また、同じ分散溶液中で適宜成分を調整した上で連続して行なうことも

可能である。

＜樹脂組成物の説明＞

本発明の樹脂組成物は、本発明のアルミニウム顔料と、樹脂とを含有することを特徴とする。

- 5 ここで、本発明の樹脂組成物に配合し得る樹脂としては、特に限定されるものではないが、たとえば、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ニトロセルロース樹脂、フッ素樹脂などを好適に使用可能である。

- 10 また、本発明の樹脂組成物に配合し得る本発明のアルミニウム顔料以外の着色顔料としては、特に限定されるものではないが、たとえば、フタロシアニン、キナクリドン、イソインドリノン、ペリレン、アゾレーキ、酸化鉄、黄鉛、カーボンブラック、酸化チタン、パールマイカなどが挙げられる。

- 15 さらに、本発明の樹脂組成物に配合し得る添加剤としては、特に限定されるものではないが、界面活性剤、硬化剤、紫外線吸収剤、静電気除去剤、増粘剤、体質顔料、染料、腐食抑制剤などが挙げられる。

また、本発明の樹脂組成物は、上記の成分以外にも、水、親水性溶剤、有機溶剤などを含有していてもよい。

- 20 そして、本発明の樹脂組成物における本発明のアルミニウム顔料の含有量は、樹脂組成物全体に対して0.1質量%以上であることが好ましく、1.0質量%以上であればより好ましい。また、本発明のアルミニウム顔料の含有量は、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であればより好ましい。

- 25 本発明のアルミニウム顔料の含有量が0.1質量%よりも少ない場合は装飾（メタリック）効果が低下する傾向が有り、本発明のアルミニウム顔料の含有量が30質量%よりも多い場合は樹脂組成物の特性（耐候性、耐食性、機械強度など）が不十分なものとなる場合がある。

本発明のアルミニウム顔料を含有する本発明の樹脂組成物は、塗料、インキなどに配合して好適に使用可能である。また、塗料およびインキの中でも、水性塗料および水性インキに配合した場合には、特に好適に使用可能である。

また、本発明の樹脂組成物は、塗料やインキとして用いずに単独で、あるいは

ゴム組成物やプラスチック組成物に練込んで成形してもメタリック感に優れた良好な外観を有し、耐候性や安定性にも優れるため、そのままで好適に用いることができる。

<水性塗料および水性インキの説明>

- 5 本発明のアルミニウム顔料は、バインダと、親水性溶剤とともに、水性塗料および水性インキに好適に配合することができる。

ここで、本発明のアルミニウム顔料を含有する水性塗料および水性インキに用いるバインダとしては、特に限定されるものではないが、たとえば、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、
10 ニトロセルロース樹脂、フッ素樹脂などの樹脂を好適に使用可能である。

また、本発明のアルミニウム顔料を含有する水性塗料および水性インキに用いるバインダとしては、一般に水性塗料または水性インキのバインダとして用いられ、塗装後固化して良好な塗膜を形成し得るものであれば、樹脂以外のバインダ
15 であっても用いることができる。具体例としては、ゴム組成物、プラスチック組成物、天然高分子組成物などの樹脂以外的高分子組成物が挙げられる。

さらに、本発明のアルミニウム顔料を含有する水性塗料および水性インキに配合し得る、本発明のアルミニウム顔料以外の着色顔料としては、特に限定されるものではないが、たとえば、フタロシアニン、キナクリドン、イソインドリノン、ペリレン、アゾレーキ、酸化鉄、黄鉛、カーボンブラック、酸化チタン、パール
20 マイカなどが挙げられる。

そして、本発明のアルミニウム顔料を含有する水性塗料および水性インキに配合し得る添加剤としては、特に限定されるものではないが、界面活性剤、硬化剤、紫外線吸収剤、静電気除去剤、増粘剤、体質顔料、染料などが挙げられる。

また、本発明のアルミニウム顔料を含有する水性塗料および水性インキに配合
25 し得る親水性溶剤としては、特に限定されるものではないが、たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブ

ロピルエーテル、アセトンなどが挙げられる。

ここで、上記の親水性溶剤には水が含まれていても良く、親水性溶剤として水を単独で用いてもよい。また、上記の親水性溶剤は、用途に応じて一種または二種以上を攪拌して使用可能である。

- 5 そして、本発明のアルミニウム顔料を含有する水性塗料および水性インキにおける、本発明のアルミニウム顔料の含有量は、バインダの含有量に対して0.1質量%以上であることが好ましく、1.0質量%以上であればより好ましい。また、本発明のアルミニウム顔料の含有量は、バインダの含有量に対して30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であればより好ましい。
- 10 本発明のアルミニウム顔料の含有量が0.1質量%よりも少ない場合は水性塗料および水性インキの塗膜の装飾（メタリック）効果が低下する傾向が有り、本発明のアルミニウム顔料の含有量が30質量%よりも多い場合は水性塗料および水性インキの塗膜の特性（耐候性、耐食性、機械強度など）が不十分なものとなる場合がある。
- 15 そして、本発明のアルミニウム顔料を含有する水性塗料および水性インキにおける親水性溶剤の含有量は、バインダの含有量に対して20質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であればより好ましい。また、この親水性溶剤の含有量は、バインダの含有量に対して200質量%以下であることが好ましく、100質量%以下であればより好ましい。
- 20 親水性溶剤の含有量が20質量%未満の場合には、塗料、インキの粘度が高くなり、取扱いが困難となる傾向があり、親水性溶剤の含有量が200質量%を超えると、塗料、インキの粘度が低くなりすぎて成膜が困難となる傾向がある。
- なお、本発明のアルミニウム顔料は、水性塗料および水性インキへの配合に用途が限定されるものではなく、有機溶剤を含有する塗料、有機溶剤を含有するインキ、粉体塗料、ゴム組成物、プラスチック組成物、天然高分子組成物などに配合しても好適に使用可能である。
- 25

本発明のアルミニウム顔料を含有する水性塗料および水性インキの塗装方法あるいは印刷方法は、特に限定されるものではなく、使用する水性塗料または水性インキの形態および基材の表面形状などを考慮して種々の塗装方法あるいは印刷

方法を用いることができる。たとえば、本発明のアルミニウム顔料を含有する水性塗料の塗装方法としては、スプレー法、ロールコーター法、刷毛塗り法、ドクターブレード法などがあり、本発明のアルミニウム顔料を含有する水性インキの印刷方法としては、グラビア印刷、スクリーン印刷などがある。

- 5 本発明のアルミニウム顔料を含有する水性塗料や水性インキによる塗膜については、電着塗装などによる下塗り層や中塗り層の上に形成されていても良く、また、本発明のアルミニウム顔料を含有する水性塗料や水性インキによる塗膜の上にトップコート層が形成されていても良い。

- 10 この場合、各塗膜層を塗装し硬化あるいは乾燥後に次の塗膜層を塗装してもよいし、いわゆるウェットオンウェット塗装により各塗膜層を塗装した後、硬化あるいは乾燥させずに次の塗膜層を塗装してもよい。しかしながら、良好な鏡面様の光輝性をもつ塗膜を得るためには、下地塗膜層を塗装し硬化あるいは乾燥後、本発明のアルミニウム顔料を含有する水性塗料や水性インキによる塗膜層を塗装することが好ましい。

- 15 各塗膜層の塗料組成物の硬化方法は、たとえば熱硬化であってもよいし、常温硬化であってもよい。また、各塗膜層の塗料組成物の乾燥方法は、たとえば熱風を用いてもよいし、常温における自然乾燥であってもよい。

- 20 この場合、本発明のアルミニウム顔料を含有する水性塗料や水性インキによる塗膜層の厚みは、特に限定されるものではないが、一般的な実施形態においては、 $2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上であればより好ましい。また、該塗膜層の厚みは、 $1.00\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。

- 25 該塗膜層の厚みが $2\mu\text{m}$ 未満の場合には、インキ、塗料による下地の隠蔽効果が不足となる傾向があり、該塗膜層の厚みが $1.00\mu\text{m}$ を超えると、乾燥が困難となり、ワキ、タレなどの欠陥が多くなる傾向がある。

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

<実施例1>

まず、過酸化水素30%を含む過酸化水素水10gに金属モリブデン粉末0.

5 g を少しずつ加え、反応させて得られた溶液をイソプロピルアルコール 600 g に溶解し、さらに市販のアルミニウム顔料（東洋アルミニウム（株）7640 NS、固形分 65%）を 153.8 g（アルミ分として 100 g）を加え、50℃で 1 時間攪拌した。

- 5 その後、上記スラリーにモノエタノールアミンを加えスラリーの pH 値を 8.5 に調整した。

次に、pH 調整したスラリーにテトラエトキシシラン（以下 TEOS と略）40 g を加え、さらに 50℃で 10 時間攪拌した。途中 2 時間毎にスラリー pH 値をチェックし、モノエタノールアミンを加える事により pH 値が 8.5 になるように調整した。

上記の反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料を含むスラリーを 105℃で 3 時間乾燥し、パウダー化したアルミニウム顔料を得た。

<実施例 2～8>

- 15 実施例 1 と同様にして、実施例 2～8 のアルミニウム顔料を作製した。

<実施例 9>

IPA 600 g にアルミニウム顔料（東洋アルミニウム（株）7640 NS、固形分 65%）を 153.8 g（アルミ分として 100 g）、触媒として 3-アミノプロピルトリエトキシシラン 3 g を加え、50℃で 1 時間攪拌した。

- 20 その後、上記スラリーにモノエタノールアミンを加えスラリーの pH 値を 8.5 に調整した。

次に、pH 調整したスラリーに TEOS 30 g、デシルトリメトキシシラン 10 g を加え、さらに 50℃で 10 時間攪拌した。途中 2 時間毎にスラリー pH 値をチェックし、モノエタノールアミンを加える事により pH 値が 8.5 になるように調整した。

上記の反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料を含むスラリーを 105℃で 3 時間乾燥し、パウダー化したアルミニウム顔料を得た。

<実施例 10>

より過酸化水素 3.0 %を含む過酸化水素水 1.0 gに金属トリブチル粉末 10

- 5 gを少しずつ加え、反応させて得られた溶液をイソプロピルアルコール 600 gに溶解し、さらに市販のアルミニウム顔料（東洋アルミニウム（株）7640 NS、固形分 65 %）を 153.8 g（アルミ分として 100 g）を加え、5
5 0℃で 1 時間攪拌した。

その後、上記スラリーにモノエタノールアミンを加えスラリーの pH 値を 8.5 に調整した。

- 次に、pH 調整したスラリーに TEOS 30 g、フェニルトリエトキシシラン 10 g を加え、さらに 50℃で 10 時間攪拌した。途中 2 時間毎にスラリー
10 pH 値をチェックし、モノエタノールアミンを加える事により pH 値が 8.5 になるように調整した。

上記の反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料を含むスラリーを 105℃で 3 時間乾燥し、パウダー化したアルミニウム顔料を得た。

- 15 < 比較例 1 ~ 3 >

実施例 1 と同様にして、比較例 1 ~ 3 のアルミニウム顔料を作製した。ただし、比較例 2 を作製する際、シリカ被膜を形成する反応の途中でアルミニウム顔料が異常反応を起こし、激しく水素ガスを発生して凝集してしまったため、比較例 2 のアルミニウム顔料は得られなかった。表 1 ~ 表 3 に実施例 1 ~ 10、比較例 1
20 ~ 3 のアルミニウム顔料の製造条件と組成の分析値を示す。

表11 アルミナ被覆材料の製造条件と組成の分析値

| 項目 | | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|------|---|---------|---|----------------------------|---------------------------|---|---|
| 加熱処理 | アルミニウム粒子 | 量 (g/g) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | モリブデン化合物 または前処理 | 種類 | Mo/H ₂ O ₂ 30%aq ^{*1} | リンモリブ デン酸 ^{*2} | モリブデン 酸アンモニウム /水 | Mo/H ₂ O ₂ 30%aq ^{*1} | Mo/H ₂ O ₂ 30%aq ^{*1} |
| | | 量 (g/g) | 0.5/10 | 0.5 | 0.5/50 | 0.5/10 | 0.5/10 |
| | 溶媒 | 種類 | IPA ^{*3} | IPA ^{*3} /水 | MFDG ^{*4} | IPA ^{*3} | IPA ^{*3} |
| | | 量 (g) | 600 | 600/50 | 600 | 600 | 600 |
| | モリブデン被膜被 覆条件 | 温度 (°C) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | | 時間 (hr) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 有機珪素化合 物 | 種類 | TEOS ^{*5} | TEOS ^{*5} | テトラメトキシ ラン | - | TEOS ^{*5} |
| | | 量 (g) | 40 | 40 | 30 | - | 80 |
| | シランカップリング剤 | 種類 | - | - | - | メチルトリエトキ シラン | - |
| | | 量 (g) | - | - | - | 20 | - |
| | 加水分解触媒 | | トリエタノールア ミン | エチレンジア ミン | 3-アミノプロ ピルトリエトキ シラン | アンモニア水 | トリエタノール アミン |
| | シラ被膜および /またはシランカ ップリング剤から 形成される被 覆の被覆条件 | 温度 (°C) | 50 | 70 | 90 | 70 | 50 |
| | | 時間 (hr) | 10 | 6 | 20 | 10 | 10 |
| | | pH値 | 8.5 | 9 | 9 | 7.5 | 8.5 |
| | 加熱処理 | 温度 (°C) | 105 | 200 | 500 | 200 | 105 |
| | | 時間 (hr) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 組成 | 最終製品分析値 (Al100重 量部に対しての重量部) | Mo | 0.45 | 0.21 | 0.25 | 0.45 | 0.45 |
| | | Si | 4.6 | 4.4 | 4.8 | 2.8 | 9.3 |

表2：アルミニウム顔料の製造条件と組成の分析値

| 項目 | | | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 |
|--|--------------------------------|-------|---|---------------------------|---|--------------------------|---|
| | 量 | (g) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| アルミニウム粒子 | 種類 | | Mo/H ₂ O ₂ 30%aq ^{*1} | 燐モリブデ ン酸 ^{*2} | Mo/H ₂ O ₂ 30%aq ^{*1} | 3-アミノプロ ピルトリエキ シレン | Mo/H ₂ O ₂ 30%aq ^{*1} |
| | 量 | (g/g) | 0.5/10 | 2.5 | 0.5/10 | 3 | 0.5/10 |
| モリブデン化合物 または前処理 | 種類 | | IPA ^{*3} | MFDG ^{*4} | IPA ^{*3} | IPA ^{*3} | IPA ^{*3} |
| | 量 | (g) | 600 | 600 | 600 | 600 | 600 |
| 溶媒 | 温度 | (°C) | 50 | 50 | 50 | — | — |
| | 時間 | (hr) | 1 | 1 | 1 | — | — |
| モリブデン被膜被 覆条件 | 種類 | | TEOS ^{*5} | テトラメトキシシ ラン | TEOS ^{*5} | TEOS ^{*5} | TEOS ^{*5} |
| | 量 | (g) | 160 | 15 | 40 | 30 | 30 |
| 有機珪素化合 物 | 種類 | | — | — | — | DTMS ^{*6} | PTES ^{*7} |
| | 量 | (g) | — | — | — | 10 | 10 |
| シランカップリング剤 | 種類 | | トリエタノールア ミン | 3-アミノプロ ピルトリエキ シレン | 硝酸 | モノエタノールア ミン | モノエタノールア ミン |
| | 量 | (g) | — | — | — | — | — |
| 加水分解触媒 | 温度 | (°C) | 50 | 90 | 50 | 50 | 50 |
| | 時間 | (hr) | 10 | 20 | 40 | 10 | 10 |
| | pH値 | | 8.5 | 9 | 2.5 | 8.5 | 8.5 |
| シリカ被膜および /またはシランカッ プリング剤から 形成される被 覆の被覆条件 | 温度 | (°C) | 105 | 200 | 105 | 105 | 105 |
| | 時間 | (hr) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 加熱処理 | 温度 | (°C) | 105 | 200 | 105 | 105 | 105 |
| | 時間 | (hr) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 組成 | 最終製品分析値 (Al100重 量部に対しての重量部) | Mo | 0.45 | 1.2 | 0.45 | 0 | 0.45 |
| | | Si | 17.5 | 2.5 | 1.8 | 4.7 | 4.5 |

表 3 : アルミニウム顔料の製造条件と組成の分析値

| 加 熱 処 理 | 項 目 | | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|------------------|--|---------|--------------------|----------------------|---|
| | アルミニウム粒子 | 量 (g) | 100 | 100 | 100 |
| | モリブデン化合物 または前処理 | 種類 | - | - | Mo/H ₂ O ₂ 30%aq ^{*1} |
| | | 量 (g/g) | - | - | 0.5/10 |
| | 溶媒 | 種類 | IPA ^{*3} | IPA ^{*3} /水 | IPA ^{*3} |
| | | 量 (g) | 600 | 600/50 | 600 |
| | モリブデン被膜被 覆条件 | 温度 (°C) | 50 | 50 | 50 |
| | | 時間 (hr) | 1 | 1 | 1 |
| | 有機珪素化合 物 | 種類 | TEOS ^{*5} | TEOS ^{*5} | - |
| | | 量 (g) | 40 | 40 | - |
| | シランカップリング剤 | 種類 | - | - | - |
| | | 量 (g) | - | - | - |
| | 加水分解触媒 | | トリエタノールア ミン | トリエタノールア ミン | - |
| | シリカ被膜および /またはシランカッ プリング剤から 形成される被 覆の被覆条件 | 温度 (°C) | 50 | 50 | - |
| | | 時間 (hr) | 10 | 10 | - |
| | | pH値 | 8.5 | 8.5 | - |
| | 加熱処理 | 温度 (°C) | 105 | 処理途中 | 200 |
| | | 時間 (hr) | 3 | にアルミニウム | 3 |
| 組 成 | 最終製品分析値 (Al100重 量部に対しての重量部) | Mo | 0 | 顔料が反 | 0.45 |
| | | Si | 1.2 | 応し凝集 | 0.1 |

なお、表 1～表 3 において、

- 5 * 1 : H₂O₂ 30% a q は、H₂O₂ を 30 質量% 含有する水溶液を表わす。
- * 2 : 燐モリブデン酸の Mo 含有率は、Mo 金属換算で 47 質量% である。
- * 3 : IPA は、イソプロピルアルコールを表わす。
- * 4 : MFDG は、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルを表わす。
- * 5 : TEOS は、テトラエトキシシランを表わす。
- 10 * 6 : DTMS は、デシルトリメトキシシランを表す。
- * 7 : PTES は、フェニルトリエトキシシランを表す。

<性能評価>

実施例1～10および比較例1～3に示されたアルミニウム顔料の性能評価を、

下記の測定方法または評価方法に基づいて行なった。評価結果を、表4～6に示す。

(i) SiおよびMoの含有量の測定

- 5 アルミニウム顔料のMoおよびSiの含有量を、(株)島津製作所製、ICP S-8000を用いて、アルカリ溶解抽出法により抽出した液をMoおよびSi標準液を用いた検量線を使用し、プラズマ発光分析により定量した。

(ii) 安定性の評価

- 10 アルミニウム顔料の粉末100質量部に対し100質量部の水を加えてペースト化し、50℃で1ヶ月保存した後、目開き45μmのJIS標準篩を用い、水中で手動による湿式篩分けを行ない、下記の基準に基づいて評価した。

○：アルミニウム顔料にほとんど変化が見られない

△：アルミニウム顔料が一部凝集している

×：アルミニウム顔料の多くが凝集している

- 15 (iii) 水性塗料中でのガス発生量の測定

アルミニウム顔料を使用し、下記の組成で水性塗料を作成した。

| | |
|--------------------------------|-----------|
| 水溶性アクリル樹脂(*1) | 28.2g |
| メラミン樹脂(*2) | 4.4g |
| トリエタノールアミン | 1.1g |
| 20 脱イオン水 | 44.8g |
| イソプロピルアルコール | 3.0g |
| 透明酸化鉄(*3) | 5.0g |
| アルミニウム顔料(実施例1～8、比較例1、比較例3) | 3.0g(固形分) |
| *1：三井東圧化学(株)製、アルマテックス WA911 | |
| 25 *2：三井東圧化学(株)製、サイメル350 | |
| *3：BASF社製、SICOTRANS RED L2175D | |

上記により作製した水性塗料80gを採取し、これらを50℃に調整した湯煎器内で7日間保管した場合の累積水素ガス発生量を水置換法によりメスシリンダーで測定した。

(i v) 水性塗料に配合した場合の塗膜の色調評価

上記の (i i i) 水性塗料中でのガス発生量の測定において作製した水性塗料を、あらかじめ一次防錆塗料を電着塗装したテスト用銅板に、乾燥膜厚 $13\mu\text{m}$ となるようにエアースプレー塗装し、 90°C で 10 分間予備乾燥した後、下記の組成の有機溶剤型トップコート用塗料を、乾燥膜厚 $40\mu\text{m}$ となるようにエアースプレー塗装し、 140°C で 30 分間乾燥させてメタリック塗装塗板を作成した。

| | |
|-------------|-------|
| アクリル樹脂 (*4) | 140 g |
| メラミン樹脂 (*5) | 50 g |
| ソルベッソ 100 | 60 g |

10 *4 : 三井東圧化学 (株) 製、アルマテックス 110

*5 : 三井東圧化学 (株) 製、ユーバン 20SE60

上記のようにして得られたメタリック塗装塗板の金属光沢感を下記の基準に基づいて 5 段階評価した。なお、数字が大きい方が良好である。また、方向性とは見る角度により明度に変化する性質をいい、方向性が強いほど明度に変化しやすい。

- 15 5 : 光輝感が非常に優れ、方向性が非常に強い
 4 : 光輝感が優れ、方向性が強い
 3 : 光輝感、方向性ともに普通である
 2 : 光輝感がやや劣り、方向性がやや弱い
 20 1 : 光輝感が劣り、方向性が弱い

(v) 塗膜耐湿密着性テスト

上記の (i v) により得られた塗板を 40°C 、湿度 100% の雰囲気中で日間放置し、その後 JIS K5600 5-6 : 1999 により密着性試験を行った。得られた結果を表 4~6 に示す。結果は下記の 5 段階評価で表示した。

- 25 5 : 剥離なし
 4 : 剥離 10% 以下
 3 : 剥離 10~50%
 2 : 剥離 : 50~90%
 1 : 100% 剥離

表 4 : アルミニウム顔料および水性塗料の評価結果

| 項目 | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|-------------------|---------------|------|------|------|------|------|
| アルミニウム顔料 の評価結果 | 安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | ガス発生量 (cc) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 水性塗料 の評価結果 | 塗板の色調 | 4 | 4 | 4 | 5 | 4 |
| | 塗膜の 耐湿密着性 | 3 | 3 | 4 | 4 | 3 |

表 5 : アルミニウム顔料および水性塗料の評価結果

| 項目 | | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 |
|-------------------|---------------|------|------|------|------|-------|
| アルミニウム顔料 の評価結果 | 安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | ガス発生量 (cc) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 水性塗料 の評価結果 | 塗板の色調 | 3 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 塗膜の 耐湿密着性 | 3 | 4 | 3 | 5 | 5 |

5

表 6 : アルミニウム顔料および水性塗料の評価結果

| | | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|-------------------|---------------|------|------|------|
| アルミニウム顔料 の評価結果 | 安定性 | × | - | × |
| | ガス発生量 (cc) | 16 | 6 | 5 |
| 水性塗料 の評価結果 | 塗板の色調 | 2 | 1 | 5 |
| | 塗膜の 耐湿密着性 | 2 | - | 2 |

10

表 4～6 に示される結果より、実施例 1～10 のアルミニウム顔料を配合した水性塗料は、比較例 1～3 のアルミニウム顔料を配合した水性塗料に比べて、ガスが全く発生しなくなり、また塗板の色調や塗膜の体質密着性も顕著に優れていることがわかる。

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内での

すべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

5 上記の結果より、本発明のアルミニウム顔料は、分散性および安定性に優れ、貯蔵中に水素ガスを発生したり凝集したりすることがなく、塗膜外観の意匠性が優れているため、水性塗料または水性インキに配合するのに適している。

また、本発明のアルミニウム顔料の製造方法を用いることにより、分散性および安定性に優れ、貯蔵中に水素ガスを発生したり凝集したりすることがなく、塗膜外観の意匠性が優れているため、水性塗料または水性インキに配合するのに適したアルミニウム顔料を得ることができる。

さらに、本発明の樹脂組成物は、分散性および安定性に優れ、貯蔵中に水素ガスを発生したりアルミニウム顔料が凝集したりすることがなく、塗膜外観の意匠性が優れているため、水性塗料または水性インキに配合するのに適している。

また、本発明のアルミニウム顔料を含有する水性塗料および水性インキは、水分散性および安定性に優れ、貯蔵中に水素ガスを発生したりアルミニウム顔料が凝集したりすることがなく、塗膜外観の意匠性に優れている。

請求の範囲

1. アルミニウム粒子と、前記アルミニウム粒子の表面を被覆するモリブデン酸化物および／またはモリブデン水和物からなるモリブデン被膜と、前記モリブデン被膜をさらに被覆する非晶質シリカからなるシリカ被膜および／またはシランカップリング剤から形成される被膜と、を有するアルミニウム顔料。
2. 前記アルミニウム粒子 100 質量部に対して、前記モリブデンの含有量が 0.01 ～ 5 質量部の範囲にある、請求項 1 記載のアルミニウム顔料。
3. 前記アルミニウム粒子 100 質量部に対して、珪素の含有量が 1 ～ 20 質量部の範囲にある、請求項 1 に記載のアルミニウム顔料。
4. 前記シランカップリング剤が下記の構造を有する化合物から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載のアルミニウム顔料。
- $R_A-Si(OR_B)_3$ または $R_A-SiR_B(OR_B)_2$
- R_A : 炭素数 2 ～ 18 のアルキル基またはアリール基またはアルケニル基
- R_B : 炭素数 1 ～ 3 のアルキル基
5. 請求項 1 に記載のアルミニウム顔料と、樹脂とを含有する樹脂組成物であって、前記アルミニウム顔料の含有量は前記樹脂組成物全体の 0.1 ～ 30 質量% の範囲である、樹脂組成物。
6. アルミニウム粒子と、前記アルミニウム粒子の表面を被覆する非晶質シリカからなるシリカ被膜およびシランカップリング剤から形成される被膜と、を有するアルミニウム顔料。
7. アルミニウム粒子とモリブデン化合物とを含む分散溶液を攪拌することにより、前記アルミニウム粒子表面にモリブデン酸化物および／またはモリブデン水和物からなるモリブデン被膜を形成する工程と、
- 25 前記モリブデン被膜を有する前記アルミニウム粒子と有機珪素化合物および／またはシランカップリング剤と加水分解触媒とを含む分散溶液の pH を調整することにより前記有機珪素化合物および／または前記シランカップリング剤を加水分解させて、前記アルミニウム粒子の前記モリブデン被膜の表面に非晶質シリカからなるシリカ被膜および／または前記シランカップリング剤から形成される被

膜を形成する工程と、

を含むアルミニウム顔料の製造方法。

8. 前記アルミニウム粒子表面に前記モリブデン被膜を形成する工程は、前記モリブデン化合物として過酸化ポリモリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、燐モリブデン酸よりなる群から選ばれる一種または二種以上を用いる工程を含む、請求項7に記載のアルミニウム顔料の製造方法。

9. 前記シリカ被膜を形成する工程は、前記有機珪素化合物として、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、よりなる群から選ばれる一種または二種以上の化合物を用いる工程を含む、請求項7に記載のアルミニウム顔料の製造方法。
10. 10. 前記シリカ被膜および／または前記シランカップリング剤の皮膜を形成する工程は、前記加水分解触媒として塩基性触媒を用い、前記分散溶液のpHを7.0～11.0の範囲に調整する工程を含む、請求項7に記載のアルミニウム顔料の製造方法。

11. 前記シリカ被膜および／または前記シランカップリング剤の皮膜を形成する工程は、前記加水分解触媒としてトリエタノールアミン、アンモニア、エチレンジアミン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、よりなる群から選ばれる一種または二種以上を用いる工程を含む、請求項7に記載のアルミニウム顔料の製造方法。

12. アルミニウム粒子とモリブデン化合物とを含む分散溶液を攪拌することにより、前記アルミニウム粒子表面にモリブデン酸化物および／またはモリブデン水和物からなるモリブデン被膜を形成する工程と、

- 前記モリブデン被膜を有する前記アルミニウム粒子と有機珪素化合物と加水分解触媒とを含む分散溶液のpHを調整することにより該有機珪素化合物を加水分解させて、前記アルミニウム粒子の前記モリブデン被膜の表面に非晶質シリカからなるシリカ被膜を形成する工程と、

前記シリカ被膜を有する前記アルミニウム粒子とシランカップリング剤と加水分解触媒を含む分散溶液のpHを調整することにより前記シランカップリング剤を加水分解させて前記アルミニウム粒子の前記シリカ被膜の表面に前記シランカップリング剤から形成される被膜を形成する工程と、

を含むアルミニウム顔料の製造方法。

13. アルミニウム粒子と有機珪素化合物とシランカップリング剤と加水分解触媒とを含む分散溶液のpHを調整することにより、前記有機珪素化合物と前記シランカップリング剤を加水分解させて、前記アルミニウム粒子の表面に非晶質シリカからなるシリカ被膜と前記シランカップリング剤から形成される被膜を形成する工程を含むアルミニウム顔料の製造方法。

14. アルミニウム粒子と有機珪素化合物と加水分解触媒とを含む分散溶液のpHを調整することにより、前記有機珪素化合物を加水分解させて、前記アルミニウム粒子の表面に非晶質シリカからなるシリカ被膜を形成する工程と、
- 10 前記シリカ被膜を有する前記アルミニウム粒子とシランカップリング剤と加水分解触媒を含む分散溶液のpHを調整することにより前記シランカップリング剤を加水分解させて、前記アルミニウム粒子の前記シリカ被膜の表面に前記シランカップリング剤から形成される被膜を形成する工程と、
- を含むアルミニウム顔料の製造方法。

FIG.1

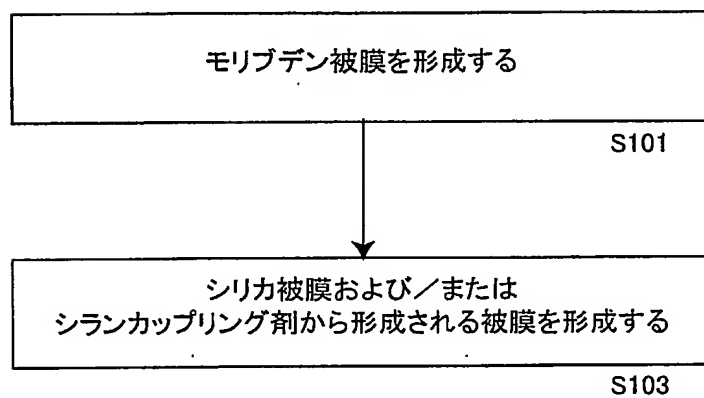


FIG.2

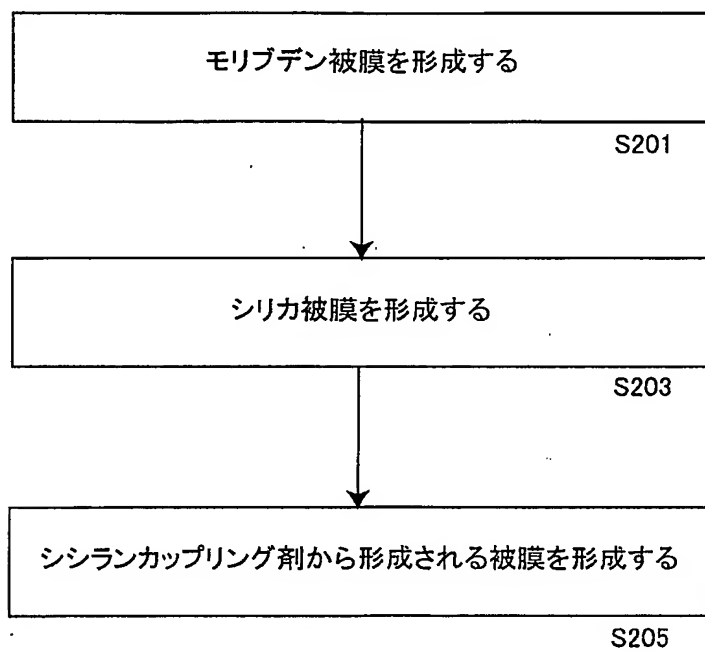


FIG.3

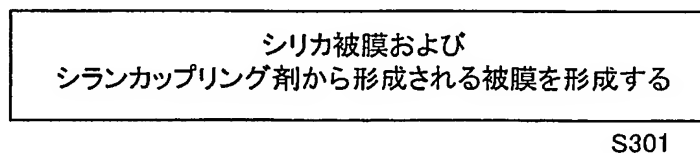
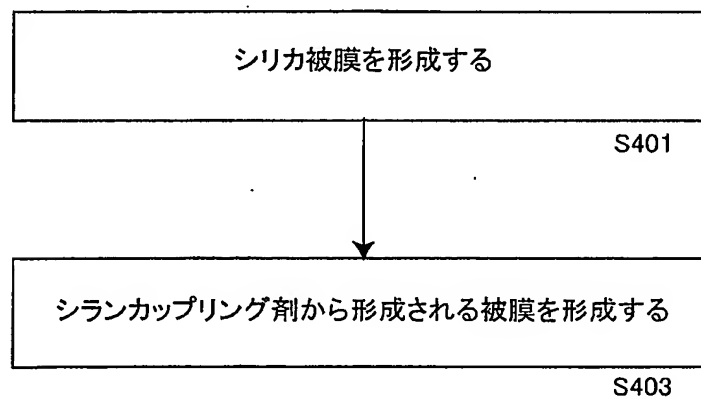


FIG.4



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C 09 C 1 / 6 4, C 09 D 7 / 1 2, 5 / 0 0, 2 0 1 / 0 0

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C 09 C 1 / 6 4, C 09 D 7 / 1 2, 5 / 0 0, 2 0 1 / 0 0

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | JP 9-328629 A (東洋アルミニウム株式会社) 1997. 12. 22 特許請求の範囲、【0016】 (ファミリーなし) | 1-14 |
| Y | JP 56-139566 A (旭化成工業株式会社) 1981. 10. 31 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-14 |
| Y | JP 56-100865 A (旭化成工業株式会社) 1981. 08. 13 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-14 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 06. 03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4 V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C(続き)と関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | JP 63-56566 A (東洋アルミニウム株式会社) 1988.03.11 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-14 |
| Y | DE 19836810 A1 (Merck Patent Gmbh,) 2000.02.17 Claims & CN 1312840 A & EP 1114103 A1 & JP 2002-522618 A & KR 1074828 A & MX 1001577 A1 & TW 457281 B & WO 00/09617 A1 | 1-14 |